

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63272049 A**(43) Date of publication of application: **09 . 11 . 88**

(51) Int. Cl.

**H01L 21/88**  
**H01L 21/28**
(21) Application number: **62104520**(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**(22) Date of filing: **30 . 04 . 87**(72) Inventor: **SUGURO KYOICHI**(54) **MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE**

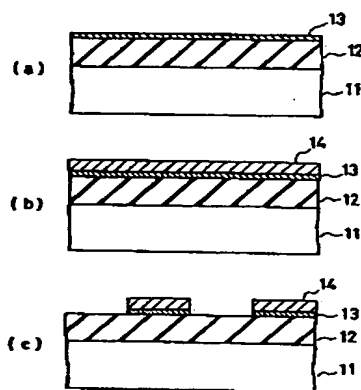
lithography and reactive ion etching.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&amp;Japio

**PURPOSE:** To facilitate building up a metal film on a metal nitride layer by a CVD method with excellent reproducibility and in a short time and, moreover, facilitate avoiding the reaction between the metal and silicon securely by employing the mixed gas of metal halide gas and hydrogen gas containing silicon hydride gas.

**CONSTITUTION:** When a semiconductor device is manufactured by a step of forming a metal film 14 on a semiconductor substrate 11 with a metal nitride layer 13 between, the metal film 14 is built up on the metal nitride layer 13 by a chemical vapor growth method employing the mixed gas of metal halide gas and hydrogen gas containing silicon hydride gas. For instance, after an SiO<sub>2</sub> film 12 with a thickness of 0.8 $\mu$ m is formed on the Si substrate 11, the TiN film 13 with a thickness of 500 $\text{\AA}$  is formed by a sputtering method. Then, the W film 14 with a thickness of 0.2 $\mu$ m is formed on the TiN film 13 with a substrate temperature of 380°C by an LP-CVD method employing the mixed gas of H<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub> and WF<sub>6</sub>. After that, a wiring pattern is formed by



## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-272049

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>H 01 L 21/88  
21/28

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

B-6708-5F  
R-7638-5F

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月9日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 半導体装置の製造方法

⑮ 特 願 昭62-104520

⑯ 出 願 昭62(1987)4月30日

⑰ 発 明 者 須 黒 恭 一 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合  
研究所内

⑱ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑲ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

半導体装置の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 半導体基板上に金属窒化物層を介して金属膜を形成する工程を含む半導体装置の製造方法において、金属ハロゲン化合物ガスと窒素-水素化合物ガスを含む水素ガスとの混合ガスを用いた化学気相成長法によって、前記金属膜を前記金属窒化物層上に堆積することを特徴とする半導体装置の製造方法。

(2) 前記金属窒化物層の金属は、Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo又はWであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の半導体装置の製造方法。

(3) 前記金属ハロゲン化合物ガスは、WF<sub>6</sub>又はMoF<sub>6</sub>であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の半導体装置の製造方法。

(4) 前記窒素-水素化合物ガスは、SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>又はSiH<sub>3</sub>H<sub>3</sub>であることを特徴とす

る特許請求の範囲第1項記載の半導体装置の製造方法。

(5) 前記半導体基板は、その表面に拡散層、金属膜又は絶縁膜が形成されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の半導体装置の製造方法。

(6) 半導体基板上に金属窒化物層を介して金属膜を形成する工程を含む半導体装置の製造方法において、前記金属窒化物層をその初期平均組成が該金属窒化物の金属-窒素間で形成される最も窒素成分の多い金属窒化物よりも窒素成分が過剰となるように形成したことを特徴とする半導体装置の製造方法。

(7) 前記金属膜は、前記金属窒化物層の金属と比べて窒化に伴う自由エネルギーの低下が小さいことを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の半導体装置の製造方法。

(8) 前記金属膜は、Al, Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Ni, W, Mo又はCrを主体とする金属であることを特徴とする特許請求の範囲第

6項記載の半導体装置の製造方法。

(9) 前記金属窒化物層の金属は、Ti, Zr, Hf, Ta又はNbを主体とする金属であることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の半導体装置の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔発明の目的〕

##### (産業上の利用分野)

本発明は、半導体装置の製造方法に係わり、特に配線層接合の改良をはかった半導体装置の製造方法に関する。

##### (従来の技術)

近年、Si基板上に形成した絶縁膜に設けた開口部に対する電極配線の形成方法として、Alを主成分とする材料のスパッタ法等に代り、水素(H<sub>2</sub>)と六弗化タングステン(WF<sub>6</sub>)ガスをを用いた化学気相成長法(CVD法)によりW膜を形成する方法が提案されている。この方法では、基板表面での反応速度が堆積速度を律速する支配的要因となるため、従来のスパッタ法等に比べて

ところが、これらの金属窒化物層上にW膜をCVD法で堆積させる際に、従来通りのWF<sub>6</sub>の水素還元法を用いると、W膜の成長速度が極めて遅いか、堆積しないことが判明した。即ち、WF<sub>6</sub>の水素還元法を用いたCVD法では、Al, W, Si上には制御性良く所望の膜厚のW膜を形成し得るが、同じ導電性物質である金属窒化物上では極めて不安定なW膜成長が観察された。スパッタ法では金属窒化物層上にも問題なく金属膜の形成できるが、この場合は先に述べたように段差被覆性の点で問題がある。このため、金属窒化物層上にCVD法で金属膜を再現性良く形成する技術が要望される。

一方、高融点金属窒化物は、金属間化合物より化合物形成で生じる自由エネルギー低下が大きく且つ導電性を有することから、反応障壁として有効であり、これまでにTiN, ZrN, HfN等が応用されている。通常、これらの金属窒化物とSiとの接触抵抗が高いため、その間にシリサイドを予め介在させるか、または金属層を介在させ

大幅な段差被覆率の向上が実現される。

しかしながら、W膜と下地酸化膜(SiO<sub>2</sub>膜)とは密着性が弱く、W膜とSi基板との間の応力に耐えられずW膜の剥離が頻繁に起こる。そのため、W膜の表面形状は平坦性を失い、その後のパターン加工を困難にする。また、剥がれが起こらないようにW膜を薄膜化すると、開口部の中心部は凹部となるので、上層に絶縁膜を被覆してその開口部の真上に第2の開口部を形成する場合、局部的に絶縁膜厚が異なってしまう。このため、均一なエッチングが困難であり、接合部が接触不良となる虞れがあった。

この問題を解決する方法として最近、W膜とSi基板との間に密着性の良好な金属層を設ける方法が提案されている。特に、下層との密着性が良好でそれ自身電気的抵抗率が100μΩcm以下となり、また上層に堆積したW膜と下層に位置するSi基板との反応を高温(700℃以上)でも阻止し得る物質として、Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W等の窒化物が有効である。

熱処理によって金属窒化物を形成している。ところが、高融点金属の1つであるWを用いてW/TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si構造を実現すると、900℃を越える熱処理によってSi原子の外方拡散が顕著となり、Wの窒化物化速度が極めて大きくなってしまふ。また、Al/TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si構造においてもTiNの表面層を若干酸化する等の熱処理を行わないと、450℃程度でAlがTiNを突き抜けてSi基板に侵入していくため、Si層で接合破壊等が起り易くなってしまふ。

#### (発明が解決しようとする問題点)

このように従来、半導体若しくはその上に形成した絶縁膜或いは金属膜上に形成した金属窒化物層上に所望厚みの金属膜をCVD法で形成する方法においては、再現性良く所望の厚みの金属膜を短時間で形成することは困難であった。また、反応障壁としての金属窒化物層を用いても、金属とSiとの反応を確実に防止することは困難であった。

本発明は上記事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、金属窒化物層上にCVD法で金属膜を再現性良く且つ短時間に堆積することができ、スループットの向上をはかり得る半導体装置の製造方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、金属とSiとの反応を確実に防止することができ、信頼性の高い金属/Siコンタクトを実現し得る半導体装置の製造方法を提供することにある。

#### 〔発明の構成〕

##### （問題点を解決するための手段）

本発明の骨子は、CVD法で用いるガスを選択することにより、金属窒化物層上への金属膜の成長を容易にしたことにある。さらに、金属窒化物層の窒素を過剰として反応障壁効果を高めることにある。

即ち本発明は、半導体基板上に金属窒化物層を介して金属膜を形成する工程を含む半導体装置の製造方法において、金属ハロゲン化合物ガスと窒素-水素化合物ガスを含有する水素ガスとの混合

また、金属窒化物層の窒素を過剰とすることにより、窒化物粒界に窒素を析出させ、該窒化物層における未反応の金属の残留を防止でき、金属との界面及び窒化物内部での粒界における金属或いはSiの拡散を抑制し、金属/Si構造の熱的安定性をより高温まで保持することができる。このため、良好なコンタクト特性及び良好なPN接合特性を得ることが可能となる。従って、低抵抗配線を信頼性良く形成することができ、半導体装置の高密度化及び高集積化をはかることも可能となる。

##### （実施例）

以下、本発明の詳細を図示の実施例によって説明する。

第1図は本発明の第1の実施例方法に係わる半導体装置の製造工程を示す断面図である。まず、第1図(a)に示す如く、比抵抗 $6\Omega\text{cm}$ のp型(100)Si基板11上にLP-CVD法により400℃でSiH<sub>4</sub>とN<sub>2</sub>Oとの混合ガスを用いて、 $0.8\mu\text{m}$ のSiO<sub>2</sub>膜12を形成し、続いて

ガスを用いた化学気相成長法によって、前記金属膜を前記金属窒化物層上に堆積するようにした方法である。

また本発明は、半導体基板上に金属窒化物層を介して金属膜を形成する工程を含む半導体装置の製造方法において、前記金属窒化物層をその初期平均組成が該金属窒化物の金属-窒素間で形成される最も窒素成分の多い金属窒化物よりも窒素成分が過剰となるように形成する方法である。

##### （作用）

本発明によれば、半導体基板上に金属窒化物層を介してCVD法により金属膜を形成することにより、半導体基板上に密着性が良好で段差被覆性及び電気伝導性共に良好な配線層を形成することが可能となる。さらに、金属膜形成のためのCVD法において、水素中に窒素-水素化合物ガスを含有せしめたことにより、金属窒化物上に多数の核形成場所が生じることになり、これにより所望の膜厚の金属膜を短時間で再現性良く形成することが可能となる。

500ÅのTiN膜（金属窒化物層）13を形成する。TiN膜13は200℃の基板温度にて、TiのターゲットをN<sub>2</sub>とAr（50%ずつ）の混合ガス中で圧力を5mTorrと設定し、スパッタ法により形成した。

次いで、LP-CVD法により水素（H<sub>2</sub>）、モノシラン（SiH<sub>4</sub>）及び六弗化タングステン（WF<sub>6</sub>）の混合ガスを用い、H<sub>2</sub>を0.173Torr、SiH<sub>4</sub>を0.013Torr、WF<sub>6</sub>を0.065Torrの各分圧に保持し、380℃の基板温度で、第1図(b)に示す如くTiN膜13上にW膜（金属膜）14を $0.2\mu\text{m}$ 形成する。このとき、堆積時間は2分40秒であった。その後、第1図(c)に示す如く、通常のリソグラフィと反応性イオンエッチング（RIE）を用いて、配線パターンを加工する。

なお、上記CVD法の実施に際しては、第2図に示す如きコールドウォール型CVD装置を用い、反応炉21内に収容されるサセプタ22に複数の基板23を配置し、ヒータ24により基板を加熱すると共に、反応炉21内に所定のガスを導入し

てW膜やSiO<sub>2</sub>膜等の成長を行った。

ここで、W膜を成長する際に用いたSiH<sub>4</sub>の添加量は0.013Torrであったが、このときにW膜中に含まれるSiの量はSIMS分析により1.3~1.8%程度であった。また、SiH<sub>4</sub>の添加量に対してW膜の成長速度をプロットすると、第3図のようになる。SiH<sub>4</sub>添加なしの場合0~48Å/minであり、0.013TorrのSiH<sub>4</sub>分圧では750Å/min、0.026Torrでは1400Å/minとなり、成長速度の安定性は飛躍的に向上した。また、下地がWの場合はSiH<sub>4</sub>の添加なしでも、200Å/minと安定した成長速度であった。

かくして本実施例方法によれば、W膜の形成の際にCVD法で用いるガスとして、WF<sub>6</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガスにSiH<sub>4</sub>を添加することにより、つまりキャリアガスとしてのH<sub>2</sub>にSiH<sub>4</sub>を添加することにより、TiN膜13上に十分速い速度で再現性良くW膜14を成長することができる。ここで、TiN膜13は下地SiO<sub>2</sub>膜12との密着性が良く、さらにTiN膜13とW膜14と

45を被覆する。続いて、基板温度を400℃とし、分圧0.173TorrでH<sub>2</sub>を、分圧0.013TorrでSiH<sub>4</sub>を、分圧0.065TorrでWF<sub>6</sub>を導入し、TiN膜45上に約300ÅのW膜(金属膜)46を堆積する。

次いで、分圧0.272TorrのH<sub>2</sub>と分圧0.03TorrのWF<sub>6</sub>を導入して、第4図(c)に示す如く約2000ÅのW膜47を堆積する。このとき、W膜47は下地がW膜46であることから、SiH<sub>4</sub>の添加なしで再現性良く形成される。次いで、第4図(d)に示す如く、RIE等によりW膜47、46及びTiN膜45を選択エッチングして配線パターンを形成する。

このように本実施例方法では、TiN上に最初SiH<sub>4</sub>を含むH<sub>2</sub>とWF<sub>6</sub>を導入し、SiH<sub>4</sub>還元でW膜を成長させたのち、H<sub>2</sub>とWF<sub>6</sub>のみのH<sub>2</sub>還元でW膜を成長させている。2段階成長としているのは、SiH<sub>4</sub>還元では成長速度が大きいため、アスペクト比2.8の開口部では反応ガスの濃度が不足して、開口部内の成長速度が平坦

の密着性は極めて良好である。従って、SiO<sub>2</sub>膜12上に密着性良くW膜14を形成することができ、配線パターンの形成に極めて有効である。また、従来工程を大幅に変えることなく、ガスの種類を選択するのみで簡易に実現し得る等の利点もある。

第4図は本発明の第2の実施例方法を説明するための工程断面図である。この実施例は深い開口部を有する下地の上に開口部の穴埋めも兼ねた平坦化配線を形成する例である。

まず、第4図(a)に示す如く、比抵抗6Ωcmのp型(100)Si基板41の表面にヒ素(As)ドーブによるn<sup>+</sup>層42を形成し、この上に約1.3μmのSiO<sub>2</sub>膜43をLP-CVD法で形成する。続いて、RIEによりSiO<sub>2</sub>膜43の所望の位置に直径0.5μmの開口部44を設ける。

次いで、650℃のLP-CVD法により分圧0.1TorrでH<sub>2</sub>を、分圧0.05TorrでTiCl<sub>4</sub>を、分圧0.06TorrでNH<sub>3</sub>を導入し、第4図(b)に示す如く全面に約500ÅのTiN膜(金属窒化物層)

部より遅くなるため、より段差被覆性の優れたH<sub>2</sub>還元で補っている。即ち、SiH<sub>4</sub>還元でTiN表面上でのW膜の安定な成長をさせてから、H<sub>2</sub>還元でW膜を厚膜化させている。H<sub>2</sub>還元を用いた場合、TiN上に直接用いると、その表面状態により0~48Å/minと云う成長速度になるが、TiN上にW膜が形成されていれば150Å/minと云う安定した成長速度が得られる。従って、アスペクト比の大きな開口部44内にW膜46、47を段差被覆性良く埋込むことができ、配線膜の形成に極めて有効である。

第5図は本発明の第3の実施例方法を説明するための工程断面図である。この実施例は、開口部の導体膜埋込みに選択CVD法を用いた例である。

まず、第5図(a)に示す如く、比抵抗6Ωcmのp型(100)Si基板51の表面にAsドーブによるn<sup>+</sup>層52を形成し、その上にスパッタ法でTiN膜を堆積し、700℃のNH<sub>3</sub>雰囲気中で加熱して300ÅのTiSi<sub>2</sub>膜53及び1000ÅのTiN膜(金属窒化物層)54を形成する。続いて

て、TiN膜54上に厚さ $1.3\mu m$ の絶縁膜55を形成する。この絶縁膜55は、 $0.8\mu m$ の常圧CVD法で形成した $SiO_2$ 膜に $0.5\mu m$ のBPSG膜を積層させた2層からなっている。続いて、絶縁膜55に口径 $0.5\mu m$ の開口部56を形成する。

次いで、 $400^\circ C$ の基板温度で、分圧 $0.173Torr$ の $H_2$ と $0.018Torr$ の $SiH_4$ 及び $0.065Torr$ の $WF_6$ を導入したCVD反応炉内にて5分間の堆積を行うことにより、第5図(b)に示す如くW膜(金属膜)57を開口部56内に選択的に形成する。なお、このとき、平坦部の絶縁膜上にはW膜が成長しないと、底からの成長のため段差被覆性は問題とならない。

第6図は本発明の第4の実施例方法を説明するための工程断面図である。この実施例は、金属膜とSi基板との反応を確実に防止するために、これらの間の金属窒化物膜を窒素過剰としたものである。

まず、第6図(a)に示す如く、比抵抗 $4\sim 6$

TiSi<sub>2</sub>に変えた後、第6図(d)に示す如く全面に $0.5\mu m$ のAl膜(金属膜)67を堆積する。その後、Al膜67をパターン加工して10%水素+窒素混合ガス中で $450^\circ C$ 30分のシンターを行う。

この実施例では、第7図に示す如く、TiNx膜66のN/Ti比が1以下( $x \geq 1$ )の場合と比べ、 $0.2\mu m$ の接合リーク電流を著しく低減することができる。 $200 \times 500 \mu m^2$ の接合面積に対し、N/Ti比が0.9以下の場合、 $10^{-8} \sim 10^{-7} A$ (電圧5V印加時)であるのに対し、N/Ti比が1.1では $10^{-11} A$ 、1.2以上では $10^{-13} A$ とAl/Si反応を抑制した結果、接合リーク特性の著しい改善が見られた。

また、同一手法でAlの代りにWを用いた場合、 $950^\circ C$ でのWのシリサイド化速度は、N/Ti比が1ではW厚換算にして $10 \text{ \AA} / \text{min}$ であるのに対し、N/Ti比が1.2では $0.2 \sim 0.5 \text{ \AA} / \text{min}$ と低下し、反応障壁効果が著しく向上した。

かくして本実施例方法によれば、下地Si基板61と配線層となるAl膜67との間に介在させ

$\Omega cm$ のp型(100)Si基板61に約6000 $\text{\AA}$ の素子分離用酸化膜62を形成する。続いて、素子形成領域の一部にAsを50KeVで $2 \times 10^{15} cm^{-2}$ イオン注入し、 $950^\circ C$ 、60分の熱処理を行い、n+型拡散層63を形成した。次いで、第6図(b)に示す如く、LP-CVD法で全面に約 $0.3\mu m$ の $SiO_2$ 膜64を形成し、約7000~8000 $\text{\AA}$ の寸法のコンタクトホール64を開口した。また、コンタクト部に再度Asを30KeVで $1 \times 10^{15} cm^{-2}$ イオン注入し、 $1000^\circ C$ で15秒の熱処理を行い、n+層63'を形成した。

次いで、高真空のスパッタ装置内にて第6図(b)に示す基板上に、100 $\text{\AA}$ のTi膜をアルゴンでスパッタ堆積し、その後窒素とアルゴンとの混合ガス雰囲気中(圧力 $5 \times 10^{-3} Torr$ )でTiターゲットをスパッタすることにより、第6図(c)に示す如く全面に1000 $\text{\AA}$ のTiNx膜(金属窒化物層)66を形成する。このとき、xは1よりも大とした。次いで、10%水素+窒素混合ガス中にて $700^\circ C$ 、30分の熱処理により100 $\text{\AA}$ のTiを全て

るTiN膜66を窒素過剰とすることにより、Al膜67との界面及びTiN膜66中での粒界におけるAl若しくはSiの拡散を抑制し、Al/Si構造の熱的安定性をより高温まで保持することができる。つまり、TiN膜66の反応障壁効果を高めることができ、良好なコンタクト特性及び良好なpn接合特性を得ることができる。従って、低抵抗配線を信頼性良く形成することができ、半導体装置の高密度化及び高集積化等にも有効である。

なお、本発明は上述した各実施例方法に限定されるものではない。例えば、第1~第3の実施例において、金属窒化物層はTiNに限るものではなく、Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W等の窒化物であってもよい。さらに、金属膜形成のための金属ハロゲン化合物ガスとしては、 $WF_6$ の代りに $MoF_6$ を用いることが可能である。また、金属窒化物層と下地基板との間に配置する金属膜としては、TiSi<sub>2</sub>の代りに他の金属の硅化物、Al, W等の金属単体を用いることも可能である。

また、水素-硅素化合物は $\text{SiH}_4$ 以外に、 $\text{SiH}_6$ 、 $\text{SiH}_3$ を用いてもよい。さらに、水素-硅素化合物の添加量は、仕様に応じて適宜変更可能である。

また、第4の実施例において、金属膜は $\text{Al}$ や $\text{W}$ 等に限るものではなく、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mo}$ 又は $\text{Cr}$ を主体とする金属であってもよい。さらに、金属窒化物層の金属は $\text{Ti}$ に限らず、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Ta}$ 又は $\text{Nb}$ を主体とする金属であればよい。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して実施することができる。

#### 【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、CVD法において、金属ハロゲン化合物ガスと硅素-水素化合物ガスを含有する水素ガスとの混合ガスを用いることにより、金属窒化物層上に低抵抗金属膜を再現性良く短時間で、且つ段差被覆性良く形成することができる。従って、配線層の信頼性向上及び半導体装置のスループット向上をはかり得

る。また、金属窒化物層を窒素過剰に形成することにより、金属膜と下地基板との反応を確実に防止することができ、信頼性の高い金属/Siコンタクトを実現することができ、その有用性は絶大である。

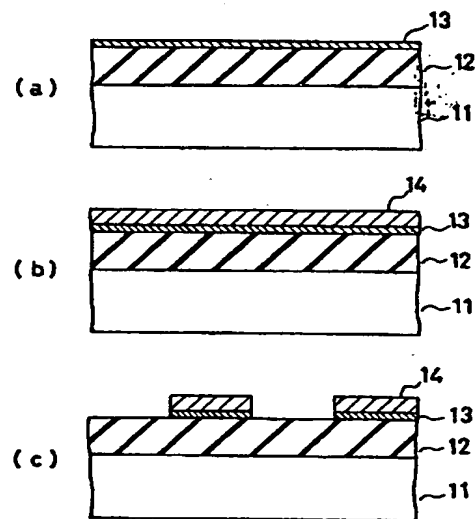
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1の実施例方法に係わる半導体装置の製造工程を示す断面図、第2図は上記実施例に用いたCVD装置を示す概略構成図、第3図は $\text{SiH}_4$ 添加によるW膜堆積速度の変化を示す特性図、第4図は第2の実施例方法を説明するための工程断面図、第5図は第3の実施例方法を説明するための工程断面図、第6図は第4の実施例方法を説明するための工程断面図、第7図は $\text{N/Ti}$ 比に対する接合リーク電流の変化を示す特性図である。

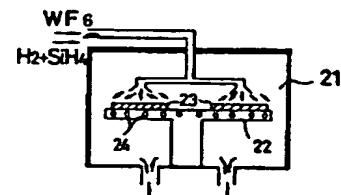
11、41、51…Si基板、12、43、55… $\text{SiO}_2$ 膜(絶縁膜)、13、45、54… $\text{TiN}$ 膜(金属窒化物層)、14、46、47、57…W膜(金属膜)、42、52… $n^+$ 層、

44、56…開口部、53… $\text{TiSi}_2$ 膜。

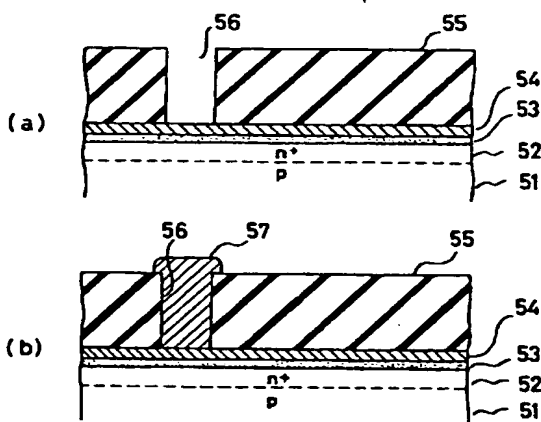
出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



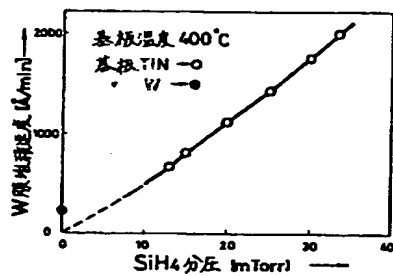
第1図



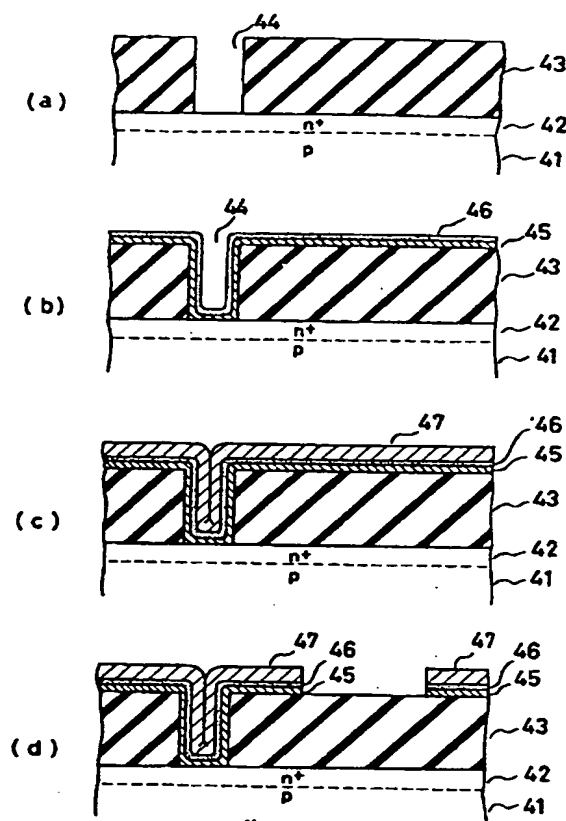
第2図



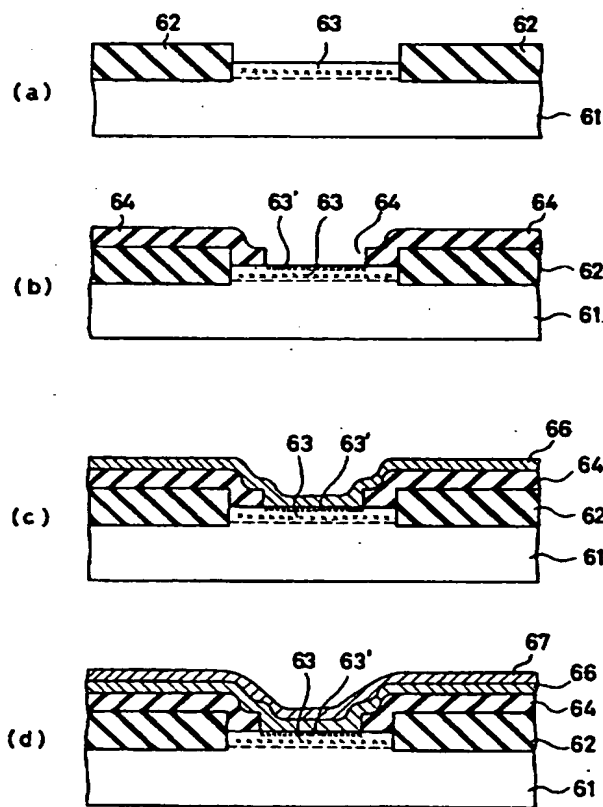
第 5 図



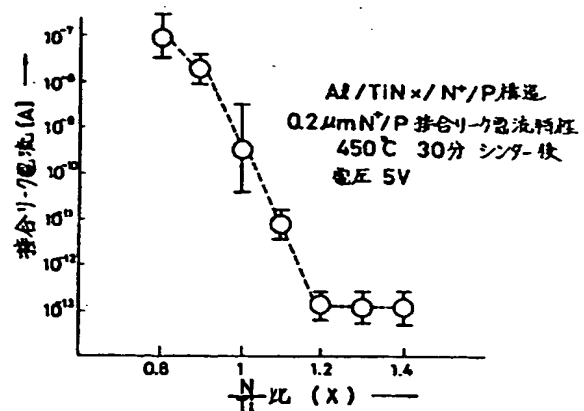
第 3 図



第 4 図



第 6 図



第 7 図